

矿山含氰废水催化氧化处理试验研究

邱廷省^{1,2}, 郝志伟³, 尹艳芬¹

(1. 南方冶金学院, 江西 赣州 341000; 2. 北京科技大学, 北京 100083;

3. 浙江大学, 浙江 杭州 310000)

摘要: 通过催化氧化脱氰条件试验、组合催化体系优化脱氰试验、实际矿山含氰废水脱氰试验分析了各种催化体系对矿山含氰废水脱氰的影响。结果表明, 铜离子和硫化钠的组合催化体系催化氧化脱氰效果最为明显。

关键词: 含氰废水; 催化氧化; 催化剂

中图分类号: X751 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2004)04-0027-04

1 前言

含氰废水是泛指含有各种氰化物的废水。矿山含氰废水主要是指黄金氰化厂产生的含氰废弃物, 其中不仅包括含氰化物的废水(澄清的贫液、氰尾液、滤液以及澄清液), 还包括含氰化物的废矿浆。

众所周知, 氰化物是剧毒物。极少量的氰化物就会致人于死地。随着黄金工业的快速发展, 矿山含氰废水的排放量也在快速增加, 如果对含氰废水处理不合格便超标排放, 甚至未经处理就直接排放, 势必对周围环境特别是水资源造成污染, 从而给人类健康、动植物以及整个生态系统造成严重危害。因此, 在含氰废水排放之前应进行严格的处理。

活性炭催化氧化法是含氰废水处理的重要方法之一, 该法工艺设备简单, 占地面积小, 处理后的水可循环使用, 不产生污泥和二次污染, 而且该法不但可催化氧化除氰, 还可回收废水中金、银等有用组分。因此, 用活性炭催化氧化法处理含氰废水具有良好的环境效益和经济效益, 以及广阔的应用前景。本

文将通过催化体系的优化研究提高活性炭利用率、处理容量、催化效率等, 从而更好地为工业生产提供依据。

2 试样及研究方法

2.1 试样

实验中所用的含氰溶液采用分析纯 NaCN 配置的浓度为 CN^- 100mg/L 标准溶液。实际矿山含氰废水取自某黄金矿山氰化厂低浓度含氰废水, 其组成如表 1 所示。

表 1 实际矿山含氰废水主要成分

项 目	1号废水样		2号废水样	
	Cu^{2+}	CN^-	Cu^{2+}	CN^-
含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4.56	116	2.30	56

2.2 研究方法

催化氧化脱氰试验在如图 1 所示的试验装置中进行。

3 实验结果及讨论

3.1 催化剂活性炭的选择

试验选择了 8 种活性炭, 其饱和吸附量、

收稿日期: 2003-09-11

作者简介: 邱廷省(1962—), 男, 教授, 北京科技大学在职博士, 主要从事环保和选矿教学科研工作。

万方数据

除氰能力等试验结果如表 2 所示。

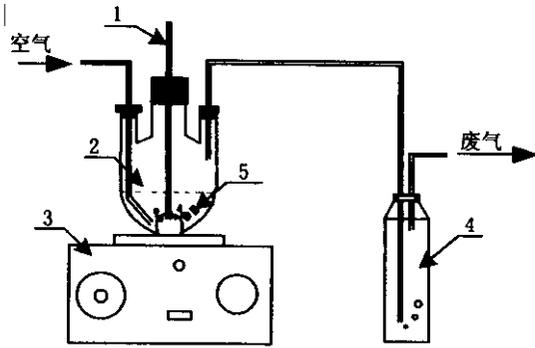


图 1 模拟反应器装置

1. 温度计, 2. 反应器, 3. 磁力搅拌器, 4. 碱液吸收瓶, 5. 活性炭

表 2 活性炭选择试验结果

项目	饱和吸附量 /(mgCN ⁻ /g _{AC})	除氰能力 /%	形状	粒度
MA-1.5	5.20	57.5	圆柱状	Φ1.5mm
MA-3	5.23	57.0	圆柱状	Φ3mm
MA-A	4.16	45.0	粒 状	8~16 目
MA-B1	5.23	54.5	粒 状	8~30 目
MA-B2	5.49	62.3	粒 状	8~16 目
GZ	4.58	41.5	粒 状	10~24 目
DT-4	6.27	74.1	粒 状	4~8 目
DT-5	5.75	70.0	圆柱状	Φ5mm

从表 2 中可看出: DT-4 活性炭饱和和吸附量最大; 在相同条件下, 除氰能力也最强; 其粒状结构机械强度高, 有利于流化床操作。故选择 DT-4 活性炭作为催化氧化除氰体系的非均相催化剂。

3.2 不同金属离子催化剂对比试验

不同金属离子除氰试验结果见表 3。

由表 3 中可以看出: 大多数金属离子对催化氧化除氰均有一定的催化效果, 其中 Cu²⁺ 的催化效果最好, 这与文献资料的研究结果基本一致, 所以选择 Cu²⁺ 为催化氧化除氰体系的均相催化剂。

3.3 组合催化体系脱氰试验

3.3.1 金属离子组合催化体系脱氰试验

在活性炭用量为 3.0g、Cu²⁺ 离子用量为

表 3 不同金属离子除氰试验结果

离 子	原液含氰 /mg · L ⁻¹	残液含氰 /mg · L ⁻¹	除氰率 /%
Cu ²⁺	100	20.40	79.60
Zn ²⁺	100	76.62	23.38
Fe ³⁺	100	42.50	57.50
Fe ²⁺	100	39.93	60.07
Ni ²⁺	100	27.87	72.13
Co ²⁺	100	33.78	66.22
Mn ²⁺	100	49.75	50.25

1% 的 CuSO₄ · 5H₂O 3mL、反应时间 150min、pH 值 9、温度 25℃、充气量 50L/h, 其他金属离子的用量为浓度 1% 水溶液 3mL 的条件下, 考察了 Cu²⁺ + Zn²⁺、Cu²⁺ + Fe³⁺、Cu²⁺ + Fe²⁺、Cu²⁺ + Ni²⁺、Cu²⁺ + Co²⁺、Cu²⁺ + Mn²⁺ 等金属离子组合催化体系对除氰率的影响规律。试验结果如表 4 所示。

表 4 不同金属离子组合催化体系脱氰试验结果

项 目	原液含氰 /mg · L ⁻¹	残液含氰 /mg · L ⁻¹	除氰率 /%
Cu ²⁺ + Zn ²⁺	100	37.8	62.2
Cu ²⁺ + Fe ³⁺	100	21.7	78.3
Cu ²⁺ + Fe ²⁺	100	23.2	76.8
Cu ²⁺ + Ni ²⁺	100	10.7	89.3
Cu ²⁺ + Co ²⁺	100	15.5	84.5
Cu ²⁺ + Mn ²⁺	100	29.4	70.6

从表 3、表 4 可看出: 在金属离子组合催化体系中只有 Cu²⁺ + Ni²⁺ 组合催化体系和 Cu²⁺ + Co²⁺ 组合催化体系对除氰率的提高起正作用, 其他复合离子催化体系均起负作用。笔者认为产生该结果的原因有以下三点:

(1) Cu²⁺ 与其他金属离子相互竞争形成氰化络合物。

(2) 其他金属离子的络合物不能明显提高活性炭对氰化物的吸附容量, 甚至阻碍了铜氰络合物在活性炭表面的吸附。

(3) 其他金属离子的络合物在此条件下

更稳定,难以被氧化分解。

3.3.2 化合物组合催化体系脱氰试验

试验条件同 3.3.1,考察了 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{DS} + \text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_4 + \text{Cu}^{2+}$ 等化合物组合催化体系对催化氧化除氰的影响。试验结果如表 5 所示。

表 5 不同化合物组合催化体系
脱氰试验结果

项 目	原液含氰 /mg · L ⁻¹	残液含氰 /mg · L ⁻¹	除氰率 /%
$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cu}^{2+}$	100	6.03	93.97
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$	100	3.25	96.75
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$	100	24.00	76.00
$\text{DS} + \text{Cu}^{2+}$	100	34.77	65.23
$\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{Cu}^{2+}$	100	29.10	70.90
$\text{Na}_2\text{SiO}_4 + \text{Cu}^{2+}$	100	28.60	71.40

从表 3、表 5 可见, Na_2SO_3 和 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的加入明显地提高了反应的除氰率,而加入其他一些化合物的效果却不明显,并且从反应现象看:

(1) 当加入 Na_2SO_3 和 Cu^{2+} 后, Cu^{2+} 溶液的颜色发生变化,这说明 Na_2SO_3 与 Cu^{2+} 发生了反应,再加入含氰溶液后,溶液中 Cu^{2+} 原有的颜色完全消失,这很直观地说明溶液中的各组分发生了化学反应,反应结束后过滤速度很快,而且明显地提高了除氰率。

(2) 当 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 Cu^{2+} 同时加入后有黑色的不溶物生成,再加入含氰溶液后,不溶物立刻消失,说明含氰溶液与 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$ 组合催化体系发生了化学反应,反应结束后过滤速度也很快,而且明显地提高了除氰率。

(3) 其他的化合物与 Cu^{2+} 组成的组合催化体系则多生成絮状不溶物,而且除氰率比单独加入 Cu^{2+} 时还要低,没有除氰效果。

3.4 组合催化体系中化合物用量优化试验

反应条件同 3.3.1,考察了 Na_2SO_3 及 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 用量对催化氧化除氰的影响,

试验结果分别见图 2 及图 3。

从图 2 可看出: Na_2SO_3 的用量为 2mL 时,该组合催化体系的催化氧化除氰率达到了最大值,若再增加其用量除氰率反而下降。据分析,过多的添加 Na_2SO_3 可能会造成溶液中还原性太强从而影响除氰的效果。所以,在催化体系中 Na_2SO_3 的最佳用量应为 1% Na_2SO_3 溶液 2mL。

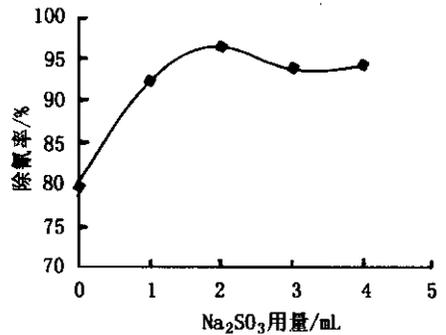


图 2 Na_2SO_3 用量与除氰率的关系

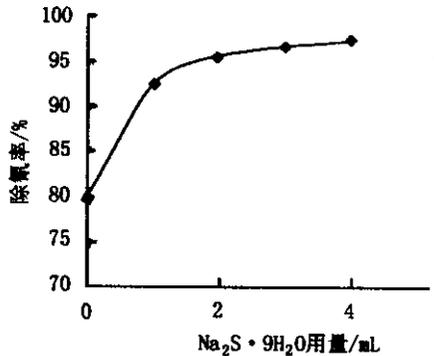


图 3 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 用量与除氰率的关系

从图 3 可以看出: $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的加入明显提高了反应的除氰率,并且随着 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 用量的增加,反应的除氰率有递增的趋势。但从实验现象来看,当 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的用量为 4mL 时溶液中有黑色不溶物生成,所以笔者认为 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的最佳用量应为浓度 1% $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 3mL。

3.5 实际废水催化氧化除氰试验

取某矿山的实际含氰废水,调节 pH 值

为 9, 反应温度为 25℃, 充气量 50L/h, 活性炭用量为 3.0g_{AC}/mg_{CN⁻}, 补加 Cu²⁺ 使废水中 G_{Cu²⁺}/G_{CN⁻}=1:1.3(mg/mg); 然后采用 Na₂S·9H₂O+Cu²⁺ 组合催化体系进行催化氧化除氰实验。实验结果如表 6 所示。从表 6 可看出:

(1) 对于 1 号废水样一级处理后的除氰率达到了 93% 以上, 比单纯 Cu²⁺ 催化体系的除氰率高出 10% 左右。

(2) 对于 2 号废水样, 组合催化体系的催化氧化除氰率达到 99% 以上, 而且处理后残液含氰低于国家排放标准 0.5mg/L。所以用 Na₂S·9H₂O+Cu²⁺ 组合催化体系处理浓度 56mg/L 的 2 号废水, 经一级处理即可达标排放。

表 6 实际矿山含氰废水催化氧化除氰实验结果

项 目	废水样	原液含氰 /mg·L ⁻¹	残液含氰 /mg·L ⁻¹	除氰率 /%
Cu ²⁺	1	116	18.94	83.67
Na ₂ S·9H ₂ O +Cu ²⁺	1	116	7.57	93.47
Cu ²⁺	2	56	7.09	87.34
Na ₂ S·9H ₂ O +Cu ²⁺	2	56	0.42	99.25

4 结 论

1. 通过对 8 种活性炭的饱和吸附量、除氰能力、粒度、外形等参数进行比较后, 选择 DT-4 活性炭作为催化氧化除氰体系的非均相催化剂。

2. 不同金属离子催化剂的脱氰试验结果表明: 大多数金属离子对催化氧化除氰均有一定的催化效果, 其中 Cu²⁺ 的催化效果最好。

3. 催化氧化除氰试验结果表明: 对于 CN⁻ 100mg/L 的标准溶液, 催化氧化除氰效果为: Na₂S·9H₂O+Cu²⁺ 组合催化体系 > Na₂SO₃+Cu²⁺ 组合催化体系 > Cu²⁺ 的催化体系。

4. 实际矿山含氰废水的处理实验结果表明: Na₂S·9H₂O+Cu²⁺ 组合催化体系处理实际矿山含氰废水是可行的, 对于 CN⁻ 浓度为 116mg/L 的含氰废水, 一级处理的除氰率可达 93% 以上, 比单纯 Cu²⁺ 催化体系高出 10% 左右; 对于 CN⁻ 浓度为 56mg/L 的含氰废水经一级处理即可达标排放。

Experimental Study on Catalytic Oxidation Treating Cyanide Containing in Mining Wastewatre

QIU Ting-sheng^{1,2}, HAO Zhi-wei³, YIN Yan-feng¹

(1. Southern Institute of Metallurgy, Ganzhou, Jiangxi, China;

2. Beijing University of Science and Technology, Beijing, China;

3. Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang, China)

Abstract: The influence of various catalytic systems on removal of cyanide from mining cyanide containg wastewater was analyzed by use of the condition test of catalytical oxidation, combined catalytical system and practical mining wastewater removing cyanide. The results indicate that removal of cyanide by combined catalytical system of Cu²⁺ ion and Na₂S was excellent.

Key words: Cyanide containing wastewatre; Catalytical oxidation; Catalyst